

8

Japanese Patent Application, First Publication No. S62-131421**Date of First Publication: June 13, 1987**

Int. Cl.		ID No.	Internal Serial No.
H 01 B	13/00	HCB	Z-7037-5E
H 05 K	9/00		X-8624-5F
B 05 D	1/36		Z-7180-4F
	3/10		H-7180-4F
	5/12		B-7180-4F
	7/02		7258-4F
B 32 B	7/02	104	6804-4F
C 08 J	7/04		D-7206-4F
H 01 B	5/14		Z-7227-5E
H 05 F	1/00		A-8224-5G
H 05 K	3/10		Z-6736-5F

Examination Request: None**Number of Inventions: 1****Japanese Patent Application No. S60-271893****Application Date: December 3, 1985****Title of the Invention:****MANUFACTURING METHOD FOR
AN ELECTRICALLY CONDUCTIVE
COMPOSITE LAMINATE BODY**

Inventor: Mamoru ITO
Inventor: Yoshiro KATAKAWA
Inventor: Hiroyuki TAJIMA
Inventor: Yasumasa SAWACHIKA

Applicant: Achilles, KK
Agent: Yu HOSOI (Patent Attorney)

Description**1. Title of the Invention****Manufacturing method for an electrically conductive composite laminate body****2. Claims**

(1) A manufacturing method for an electrically conductive composite laminate body, characterized in obtaining an electrically conductive composite laminate body that comprises an electrically conductive processing material and an electron conjugated polymer by:

immersing an electrically conductive processing material, which consists of a curable coating material that has been coated onto a plastic base material surface, into a processing solution before the coated curable coating material has been cured;
bringing a monomer that can form an electron conjugated polymer into contact with an oxidized polymerizing agent while in the processing solution;
polymerizing the monomer in the presence of a dopant; and
curing the curable coating material by applying appropriate post-curing processes.

(2) A manufacturing method for an electrically conductive composite laminate body according to claim 1, wherein the plastic base material is a plastic film or a plastic molded component.

(3) A manufacturing method for an electrically conductive composite laminate body according to claim 1, wherein the curable coating material is one species selected from a group consisting of an ultraviolet light curable coating material, an electron beam curable coating material, a radiation beam curable coating material, or a heat curable coating material.

(4) A manufacturing method for an electrically conductive composite laminate body according to claim 1, wherein the monomer that can form an electron conjugated polymer is one species selected from a group consisting of pyrrole, thiophene, furan, indole, or a derivative thereof.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-131421

⑤ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)6月13日
H 01 B 13/00	H C B	Z-7037-5E	
H 05 K 9/00		X-8624-5F	
// B 05 D 1/36		Z-7180-4F	
		H-7180-4F	
		B-7180-4F	
		7258-4F	
B 32 B 7/02	1 0 4	6804-4F	
C 08 J 7/04		D-7206-4F	
H 01 B 5/14		Z-7227-5E	
H 05 F 1/00		A-8224-5G	
H 05 K 3/10		Z-6736-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性複合積層体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-271893

⑰ 出 願 昭60(1985)12月3日

⑱ 発 明 者 伊 藤 守 足利市朝倉町241 オオクラハイツ503号
 ⑲ 発 明 者 片 川 芳 郎 栃木市片柳町5-5-1
 ⑲ 発 明 者 田 島 裕 之 太田市大字鳥山2368
 ⑲ 発 明 者 澤 近 康 昌 足利市毛野新町4丁目5
 ⑳ 出 願 人 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5
 ㉑ 代 理 人 弁理士 細 井 勇

明細書

1. 発明の名称

導電性複合積層体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) プラスチック基材表面に硬化型塗料を塗工してなる被導電処理材を、塗工された硬化型塗料が未硬化の状態で処理溶液中に浸漬し、該処理液中で電子共役ポリマーを形成し得るモノマーと該化重合剤とに接触せしめ、ドーパントの存在下に前記モノマーを重合せしめ、しかる後硬化処理を施して硬化型塗料を硬化せしめることにより被導電処理材と電子共役系ポリマーとからなる導電性の付与された複合積層体を得ることを特徴とする導電性複合積層体の製造方法。

(2) プラスチック基材がプラスチックフィルムまたはプラスチック成形品である特許請求の範囲第1項記載の導電性複合積層体の製造方法。

(3) 硬化型塗料が紫外線硬化型塗料、電子線硬化型塗料、放射線硬化型塗料又は熱硬化型塗料の中から選ばれた1種である特許請求の範囲第1項記

載の導電性複合積層体の製造方法。

(4) 電子共役ポリマーを形成し得るモノマーがビロール、チオフェン、フラン、インドールまたはそれらの誘導体の中から選ばれた1種である特許請求の範囲第1項記載の導電性複合積層体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性複合積層体の製造方法に関し、詳しくは、表示窓、計測器カバー、IC運送容器、包装フィルム用静電気防止用資材等に用いられるプラスチック製の導電性複合積層体を製造する方法に関する。

(従来技術)

プラスチックを基材とし、これに導電性付与処理を施して導電性材料を製造することは従来から行われており、このような導電性材料はその有する導電性及びプラスチック基材の特質を生かしてIC包装用資材等の静電気傷害防止用資材等として利用されている。

従来この種の導電性材料は、界面活性剤を基材中に練り込むか、界面活性剤により表面処理する方法、金、パラジウム等の金属や酸化インジウム等の金属酸化物を蒸着或いは塗工する方法、ピロールを電解酸化重合する方法等により、導電性を付与して製造されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら界面活性剤を練り込んだり塗布する方法によれば透明性に優れた導電性材料が得られるものの、導電性が湿度の大小に左右されるとともに、導電性が充分とはいえず、しかも導電性を長期間維持し得ない欠点を有していた。また、金属、金属酸化物を蒸着する方法、ピロールを電解酸化重合する方法では蒸着や電解を行うための製造コストが高くつくとともに複雑な製造装置を必要とし、しかも後者の方法はフィルム状、シート状の比較的小寸法の基材にしか適用できないという問題も有していた。

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、優れた導電性を有し、且つ導電性の耐久力に優れた導

電性複合積層体を、きわめて容易に製造することのできる導電性複合積層体の製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の製造方法はプラスチック基材表面に硬化型塗料を塗工してなる被導電処理材を、塗工された硬化型塗料が未硬化の状態で処理溶液中に浸漬し、該処理液中で電子共役ポリマーを形成し得るモノマーと酸化重合剤とに接触せしめ、ドーバントの存在下に前記モノマーを重合せしめ、しかる後硬化処理を施して硬化型塗料を硬化せしめることにより被導電処理材と電子共役系ポリマーとからなる導電性の付与された複合積層体を得ることを特徴とする。

本発明に使用するプラスチック基材としてはポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォ

ン、ポリエーテル^{エーテル}アクリレート系、ポリサルフォン、ポリアリレート等が挙げられるが、もちろん上記されたものに限定されるものではない。

上記プラスチック基材はプラスチックフィルム或いはプラスチック成形品（射出、圧空、真空成形品）でも良く、本発明の場合はいずれの場合にも有益に適用できる。又、その厚みは特に限定されない。

本発明において、被導電処理材はプラスチック基材表面に硬化型塗料を塗工してなるものであるが、この硬化型塗料として、紫外線硬化型塗料、電子線硬化型塗料、放射線硬化型塗料及び熱硬化型塗料が挙げられる。又、紫外線硬化型、電子線硬化型及び放射線硬化型塗料としては、ポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系等、又、熱硬化型塗料としては多官能アクリルオリゴマー系、シリカゾル系、ウレタン系、メラミン系等の従来から広く使用されているものが全て使用可能である。

又、塗工される硬化型塗料の膜厚としては1～

200 μ 程度、好ましくは5～20 μ 程度である。

本発明において、電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーとは分子構造中に共役二重結合を有するものであって、酸化によって重合を起こす物質をいい、代表的なものとしては5員複素環式化合物があげられる。この5員複素環式化合物として、本発明に好適に用いられるのはピロール、チオフェン、フラン、インドール又はそれらの誘導体、例えばN-メチルピロール、3-メチルチオフェン、3-メチルフラン、3-メチルインドール等であるがもとよりこれらに限定されない。これらのモノマーはドーバントの存在下に酸化重合剤と接触せしめることにより重合される。

ドーバントとしては一般的に使用されているアクセプター性のものならいつでも使用できるが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類；五弗化リン等のルイス酸；塩化水素、硫酸等のプロトン酸；塩化第二鉄等の遷移金属塩化物；過塩素酸銀、弗化ホウ素銀等の遷移金属化合物が挙げられる。

酸重合剤としては、過マンガン酸、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸(塩)類；三酸化クロム等のクロム酸類；硝酸銀等の硝酸塩類；塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類；過酸化水素、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物類；ペルオクソ二硫酸、ペルオクソ二硫酸カリウム等のペルオクソ酸(塩)類；次亜塩素酸、次亜塩素酸カリウム等の塩素酸(塩)類；塩化第二鉄等の遷移金属塩化物；酸化銀等の金属酸化物類等が挙げられる。これらの酸重合剤のなかで、ハロゲン類、ペルオクソ酸(塩)類、金属塩類等はドーパントとしての作用を有するためこれらを酸重合剤として用いた場合には、特に他のドーパントを併用する必要はないが、前記ドーパントと併用すると更に導電性を向上することができる。

本発明方法は被導電処理材を処理液中に浸漬し、該処理液中で電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーと酸重合剤とを接触せしめる。被導電処理材を処理液で処理する方法としては、例えば、①モノマーと酸重合剤及び必要によりドーパ

ントを含有する処理液に、モノマーが実質的に重合する前に被導電処理材を浸漬する方法、②酸重合剤と必要によりドーパントを含有する処理液と、モノマーを含有する処理液に被導電処理材を順次浸漬する方法、③酸重合剤と必要によりドーパントを含有する処理液に被導電処理材を浸漬した後、この処理液中にモノマーを添加する方法等が挙げられる。①の方法によれば、処理時間を短縮することができる。また酸重合剤はモノマーに比べて被導電処理材への浸透性が低いため、②或いは③の方法のようにモノマー含有処理液による処理と酸重合剤含有処理液による浸漬処理を別に行う方法を採用し、酸重合剤含有処理液による浸漬処理を先に行う方が好ましく、特に浸透し難い被導電処理材の場合、被導電処理材へ含浸するドーパントが増えることによって、より耐久性のある導電性が付与される。

モノマー、酸重合剤が液体の場合、上記処理液としてこれらをそのまま用いることもできるが、モノマー、酸重合剤をそのまま用いた場合、特

にモノマーと酸重合剤を混合した処理液中に被導電処理材を浸漬する方法では処理液中でのポリマーの生成が速く、被導電処理材とポリマーとの複合体の形成が妨げられて十分な導電性が付与されない處があるため、モノマー、酸重合剤を適当な溶媒で希釈して用いることが好ましい。

溶媒としては水や一般に用いられる有機溶媒であればいかなるものも使用可能であり、例えばメタノール、エタノールなどの脂肪族アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等の脂肪族ケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等の含窒素化合物が挙げられ、又、これらの混合溶媒でも使用できる。本発明を実施するに当たっては上記溶媒のうちモノマー、ドーパント、酸重合剤及び被導電処理材に応じて適宜選択して用いる。処理液中

のモノマー濃度、酸重合剤濃度は被導電処理材の材質、所望する導電度の大きさによっても異なるが、モノマー濃度としては $5 \times 10^{-2} \sim 1$ モル濃度が好ましく、酸重合剤濃度としては $1 \times 10^{-2} \sim 1$ モル濃度が好ましい。又、ドーパント濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル濃度が望ましい。又、被導電処理材を処理液に浸漬する際の処理液温度は付与される導電性をより向上する上で $-20 \sim 30$ ℃の温度にするのが望ましく、好ましくは $-20 \sim 5$ ℃の低温にするのが良い。又、浸漬時間は被導電処理材の材質、所望する導電度の大きさによっても異なるが1～60分が望ましい。本発明を実施するにあたって特別な装置を必要としないが、第1図に示すような簡単な装置が用いられる。この装置は処理槽1とモノマー溶液供給口2、酸重合剤溶液供給口3、攪拌装置4、処理液排出口5とを備え、処理槽1は上部が開口し、ここからプラスチック基材6表面に硬化型塗料を塗工して未硬化の状態の硬化型塗料層7を有する被導電処理材8を処理液9中に浸漬でき

るように構成されている。

この装置による被導電処理材8の処理は例えば、次のようにして行われる。

まず、酸重合剤溶液供給口3よりドーパント作用を有する酸重合剤又はドーパントを含む酸重合剤溶液を処理槽1に供給し、この中に被導電処理材8（例えばポリカーボネートフィルムにUV塗料を塗工したもの）を浸漬する。ついでモノマー供給口2より所定のモノマー溶液（例えばビロール水溶液）を供給し、攪拌機4によりすばやく混合せしめた後、ゆっくりと攪拌しながら処理液9中に被導電処理材8を浸漬保持する。このようにして被導電処理材8の表面に処理液9が接触し、該処理材8の塗工した硬化型塗料の樹脂中に浸透し、ドーパントの存在下にモノマーを重合せしめて電子共役系ポリマーが生成する（例えばビロールが酸重合してポリビロールを生成する）。この電子共役系ポリマーの生成により被導電処理材8の硬化型塗料層7に導電性が付与される。また被導電処理材の塗工された硬化型塗料の

樹脂中にはドーパントが不純物として混在するためドーピング効果により導電性が向上し、より大きな導電性が得られる。このようにして被導電処理材8の塗工された硬化型塗料の樹脂中に電子共役系ポリマーが含浸した導電性複合積層体を得られる。

これに硬化処理を施して耐擦傷性に優れる導電性複合積層体を得ることができる。硬化処理としては硬化型塗料の種類により異なり適宜選択することができるが、例えば、硬化型塗料が紫外線硬化型塗料の場合、50～200W/cm程度の紫外線ランプで数秒～60秒程度照射する。又、電子線硬化型樹脂の場合、通常加速電圧が150～300KeV、電流数十mAの照射条件を必要とし、又、熱硬化型塗料の場合は50～150℃の温度で10分～10時間の加熱が必要となる。

被導電処理材の塗工された硬化型塗料の樹脂と電子共役系ポリマーとはいわゆるハイブリッド構造をとるため例えば加熱しても電子共役系ポリマーが塗工された硬化型塗料の樹脂から逃失すると

いうことはなく熱的要因によって導電性が低下若しくは消失するということはない。被導電処理材がプラスチック成形品である場合も上記装置と同一のものが使用できる。

〔作用〕

本発明においては電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーが酸重合剤とともに被導電処理材の表面に塗工された硬化型塗料の樹脂中に浸透し、酸重合を起こすか、又は混合溶液中で生成した低分子量の重合体が浸透し再び重合し、上記樹脂中で導電性の電子共役系ポリマーが形成された後、硬化処理を行うものである。

硬化処理を施した後では硬化型塗料の樹脂中に導電性のある電子共役ポリマーを含有形成させることは難しく、ほとんどの場合塗料表面に導電膜を成形するに過ぎず外力によって剥離する等の欠点を有する。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

1ℓのガラス製ビーカーに2～3℃の温度の0.1Mペルオクソ二硫酸カリウム水溶液500mℓを入れ、これに紫外線硬化型透明塗料ユニディックV-9005（ウレタンアクリレート系：大日本インキ化学工業㈱製）パーコーター-#3で塗工（膜厚6μm）し60℃、10分間加熱したポリカーボネートフィルム（厚さ200μm）を10分間浸漬させた後、2～3℃の温度の0.2Mビロール水溶液100mℓを加え、この混合溶液を2～3℃に維持しながら、マグネチックスクレーパーで攪拌した。このフィルムを30分間浸漬させ軽く蒸留水で洗浄した後、60℃で10分間乾燥させ、紫外線照射装置を用いて硬化処理をおこない灰色の透明性のあるフィルムを得た（紫外線照射条件は紫外線ランプ4KW（80W/cm）集光型、照射距離15cm、照射時間10秒）。このフィルムの表面抵抗値を測定したところ所望の導電性を有することが認められた。又、可視光線透過率を測定した結果、所望の透明性を有することが

認められた。これらの結果を第1表に示す。

実施例2

第1図の装置を用い、25℃の0.01Mペルオクソ二硫酸カリウム水溶液10ℓを酸化重合剤溶液供給口3より処理槽1へ供給し、これに信越シリコンX-12-2206（信越シリコン製）に浸漬塗工させ、40℃、10分間加熱したポリメタクリル酸メチルのステレオカバーの成形品を1時間浸漬させ、液温を2～3℃に冷却し、モノマー溶液供給口2より2～3℃の0.2Mビロール水溶液2ℓを加え、1時間浸漬させ、灰色の透明性のある成形品を得た。この成形品を蒸留水で洗浄した後、80℃で3時間加熱硬化処理をしたのち、表面抵抗値及び可視光線透過率を測定したところ所望の導電性及び透明性を有することが認められた。結果を第1表に合わせて示す。

実施例3

1ℓガラス製ビーカーに2～3℃の温度の0.1M塩化第二鉄メタノール溶液500mℓを入れ、50%トリメチロールメラミン水溶液20重量部

を含むS K Y T A F T-405（カチオン型アクリル性ポリマー アキレス製）をバーコーター#10で塗工（厚み6.5μm）し、60℃で15分間乾燥させたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ100μm）を1時間浸漬させた後、2～3℃の温度の0.2Mチオフェンメタノール溶液100mℓを加え2～3℃に維持しながらマグネチックスターラーで攪拌した。このフィルムを30分間浸漬させた後蒸留水で洗浄し、130℃で1時間の加熱硬化処理を行い褐色の透明性のあるフィルムを得た。このフィルムの表面抵抗値を測定したところ所望の導電性を有することが認められた。又、可視光線透過率を測定した結果所望の透明性を有することが認められた。これらの結果を第1表に併せて示す。

第1表

実施例	※1 表面抵抗値 (Ω/\square :25℃,50%RH)	※2 可視光線 透過率 (%)	※3 鉛筆硬度
1	4.3×10^4	55	4H
2	6.8×10^4	51	5H
3	3.0×10^3	42	2H

※1 高抵抗計テストを用いて測定した。

※2 分光光度計（光源：タングステンランプ 波長400～800nm）を用いて測定した。

※3 J I S K 5400に準拠して測定した。
〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明方法は未硬化状態

の被導電処理材を電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーとドーパントの存在下酸化重合剤との処理液中に浸漬させ導電性を付与した後、硬化処理を施すものであるから、従来法に比べて耐擦傷性に優れた導電性複合積層体の製造が容易である。また、被導電処理材の塗工された硬化型塗料の樹脂と該樹脂中に含浸した電子共役系ポリマーとはいわゆるハイブリッド構造をとるため本発明により得られた導電性複合積層体を加熱したり、薬品に浸漬したりしても導電性が低下若しくは消失するという虞はなく、耐熱性、耐薬品性に優れ、硬化処理を施すために外力によって導電性が破壊されることもなく、耐擦傷性に富む導電性複合積層体としての耐久性に極めて優れている。

又、本発明によれば、その実施に用いる製造装置は簡単な構造で済み製造コストも安価である。しかもプラスチックフィルム又はシートのみならずプラスチック成形品の如き複雑な形状品やその他の長尺寸法品、大型製品にも適用でき、多種類、広範囲の導電性複合積層体を製造できる効果を有

する。

又、硬化型塗料、プラスチック基材として透明なものを用いた場合、その透明性を損なうことなく、従って、透明性、導電性に優れた複合積層体を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に用いる製造装置の一例を示す略図である。

- 6・・・プラスチック基材
- 7・・・硬化型塗料
- 8・・・被導電処理材

特許出願人 アキレス株式会社
代理人 弁理士 細 井 勇



第 1 図

